



TITLE:

# メソポーラスシリカゲル担持不斉 遷移金属錯体触媒の開発と応用

AUTHOR(S):

林, 民生

---

CITATION:

林, 民生. メソポーラスシリカゲル担持不斉遷移金属錯体触媒の開発と  
応用. 2004

ISSUE DATE:

2004-06

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/85201>

RIGHT:

p.21-267は学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得ら  
れていないため未掲載。

# メソポーラスシリカゲル担持不斉遷移金属 錯体触媒の開発と応用

(課題番号 13304050)

平成13年度～平成15年度科学研究費補助金基盤研究(A)(2)

## 研究成果報告書

平成16年6月



研究代表者 林 民生

(京都大学大学院理学研究科教授)

## は し が き

本研究成果報告書は、平成13年度～平成15年度の3年間にわたり、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(A)(2)の助成を受けて行った、「メソポーラスシリカゲル担持不斉遷移金属錯体触媒の開発と応用」(課題番号13304050)について、その成果をまとめたものである。

### 研究組織

研究代表者： 林 民生 (京都大学大学院理学研究科・教授)

研究分担者： 嶋田 豊司 (京都大学大学院理学研究科・講師)

(平成13年4月1日～平成15年3月31日)

### 交付決定額

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成13年度	19,600	5,880	25,480
平成14年度	10,000	3,000	13,000
平成15年度	10,000	3,000	13,000
総計	39,600	11,880	51,480

### 研究発表

#### 1. 学会誌等

- (1) Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes Catalyzed by Palladium-MOP Complexes: Ligand Modification and Mechanistic Studies. Hayashi, T.; Hirate, S.; Kitayama, K.; Tsuji, H.; Torii, A.; Uozumi, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1441-1449.
- (2) Synthesis and Characterization of a Novel Chiral Phosphole and Its Derivatives. Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2001**, 20, 1014-1019.
- (3) Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Allenes: A Synergistic Effect of Dibenzalacetone on High Enantioselectivity. Ogasawara, M.; Ikeda, H.; Nagano, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2089-2090.

- (4) Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Imines with Arylstannanes. Catalytic Asymmetric Synthesis of Allylic Amines. Hayashi, T.; Ishigedani, M. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2589-2595.
- (5) Modification of Chiral Monodentate Phosphine Ligands (MOP) for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Cyclic 1,3-Dienes. Hayashi, T.; Han, J. W.; Takeda, A.; Tang, J.; Nohmi, K.; Mukaide, K.; Tsuji, H.; Uozumi, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 279-283.
- (6) Chloroprene as a Source of Fine Chemicals: Palladium-Catalyzed Synthesis of Terminal Allenes. Ogasawara, M.; Ikeda, H.; Nagano, T.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2615-2617.
- (7) A Novel Chiral Phosphino-Phosphaferrocene: Its Coordination Behavior and Application to Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation. Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2001**, *20*, 3913-3917.
- (8) Preparation of a New MOP Ligand Containing a Long-Chain Alkyl Group and Its Use for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Cyclic 1,3-Dienes. Han, J. W.; Hayashi, T. *Chem. Lett.* **2001**, 976-977.
- (9) Rhodium-Catalyzed Hydroarylation of Alkynes with Arylboronic Acids: 1,4-Shift of Rhodium from 2-Aryl-1-alkenylrhodium to 2-Alkenylaryl rhodium Intermediate. Hayashi, T.; Inoue, K.; Taniguchi, N.; Ogasawara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9918-9919.
- (10) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboron Reagents to 5,6-Dihydro-2(1H)-pyridinones. Asymmetric Synthesis of 4-Aryl-2-piperidinones. Senda, T.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6852-6856.
- (11) Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 4-Substituted 1-Buten-3-yne. Catalytic Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Allenylsilanes. Han, J. W.; Tokunaga, N.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12915-12916.
- (12) Preparation of Enantiomerically Pure 2'-Substituted 2-Diphenylphosphino-1,1'-binaphthyls by Reductive Cleavage of the Carbon-Phosphorus Bond in a Borane Complex of 2-Diphenylphosphino-2'-diphenylphosphinyl-1,1'-binaphthyl. Shimada, T.; Kurushima, H.; Cho, Y.-H.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8854-8858.
- (13) Asymmetric Synthesis of 1-Aryl-1,2-ethanediols from Arylacetylenes by Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation as a Key Step. Shimada, T.; Mukaide, K.; Shinohara, A.; Han, J. W.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1584-1585.
- (14) Catalytic Cycle of Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboronic Acids. Arylrhodium, Oxa- $\pi$ -allylrhodium, and Hydroxorrhodium Intermediates. Hayashi, T.; Takahashi, M.; Takaya, Y.; Ogasawara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5052-5058.
- (15) Enhanced Catalytic Activity in Asymmetric Hydrosilylation of 1,3-Dienes with a Soluble Palladium Catalyst. Han, J. W.; Hayashi, T. *Tetrahedron Asymmetry* **2002**, *13*, 325-331.
- (16) Asymmetric Synthesis of Metallocenes through Enantioselective Addition of Organolithium Reagents to 6-(Dimethylamino)fulvene. Suzuka, T.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3355-3359.
- (17) Palladium- or Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Organotitanium Reagents with Aryl Triflates and Halides. Han, J. W.; Tokunaga, N.; Hayashi, T. *Synlett* **2002**, 871-874.
- (18) Synthesis and Characterization of 1,1'-Diphospharuthenocenes. Ogasawara, M.; Nagano, T.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2002**, *21*, 3062-3065.
- (19) (R)-2-Diphenylphosphino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl. Uozumi, Y.; Kawatsura, M.; Hayashi, T. *Org. Synth.* **2002**, *78*, 1-13.



- (20) (R)-3-Phenylcyclohexanone. Hayashi, T.; Takahashi, M.; Takaya, Y.; Ogasawara, M. *Org. Synth.* **2002**, 79, 84-92.
- (21) A Novel Axially Chiral 2,2'-Bipyridine *N,N'*-Dioxide. Its Preparation and Use for Asymmetric Allylation of Aldehydes with Allyl(trichloro)silane as a Highly Efficient Catalyst. Shimada, T.; Kina, A.; Ikeda, S.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2799-2801.
- (22) Metathesis Route to Bridged Metallocenes. Ogasawara, M.; Nagano, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9068-9069.
- (23) A New Type of Catalytic Tandem 1,4-Addition-Aldol Reaction Which Proceeds through an (Oxa- $\pi$ -allyl)rhodium Intermediate. Yoshida, K.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10984-10985.
- (24) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Aryltitanium Reagents Generating Chiral Titanium Enolates: Isolation as Silyl Enol Ethers. Hayashi, T.; Tokunaga, N.; Yoshida, K. Han, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12102-12103.
- (25) Effects of Bidentate Phosphine Ligands on *syn-anti* Isomerization in  $\pi$ -Allylpalladium Complexes. Ogasawara, M.; Takizawa, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2002**, 21, 4853-4861.
- (26) Nickel-Catalyzed Asymmetric Grignard Cross-Coupling of Dinaphthothiophene Giving Axially Chiral 1,1'-Binaphthyls. Shimada, T.; Cho, Y.-H.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13396-13397.
- (27) Preparation of New Ferrocenylmonophosphine Ligands Containing Two Planar Chiral Ferrocenyl Moieties and Their Use for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 1,3-Dienes. Han, J. W.; Tokunaga, N.; Hayashi, T. *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3848-3854.
- (28) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of 3-Thiopheneboronic acid to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds. Yoshida, K.; Hayashi, T. *Heterocycles* **2003**, 59, 605-611.
- (29) Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Axially Chiral (Allenylmethyl)silanes and Chirality Transfer to Stereogenic Carbon Centers in  $S_E'$  Reactions. Ogasawara, M.; Ueyama, K.; Nagano, T.; Mizuhata, Y.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2003**, 5, 217-219.
- (30) Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitution with a Cyclopentadienide: Asymmetric Synthesis of Metallocenes. Suzuka, T.; Kawatsura, M.; Okada, A.; Hayashi, T. *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, 14, 511-515.
- (31) Generation of Chiral Boron Enolates by Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of 9-Aryl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes (*B*-Ar-9BBN) to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones. Yoshida, K.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1901-1905.
- (32) A New *cine*-Substitution of Alkenyl Sulfones with Aryltitanium Reagents Catalyzed by Rhodium: Mechanistic Studies and Catalytic Asymmetric Synthesis of Allylarenes. Yoshida, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2872-2873.
- (33) Synthesis of 1,1'-Diphospha[4]ferrocenophanes by Molybdenum-Catalyzed Ring-Closing Metathesis. Ogasawara, M.; Nagano, T.; Hayashi, T. *Organometallics* **2003**, 22, 1174-1176.
- (34) Induction of Atropisomeric Chirality on Heavily Substituted Phosphametallocenes. Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2003**, 22, 1783-1786.
- (35) Functionalization on Silica Gel with Allylsilanes. A New Method of Covalent Attachment of Organic Functional Groups on Silica Gel. Shimada, T.; Aoki, K.; Shinoda, Y.; Nakamura, T.; Tokunaga, N.; Inagaki, S.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4688-4689.

- (36) High Enantioselectivity in Rhodium-Catalyzed Allylic Alkylation of 1-Substituted 2-Propenyl Acetates. Hayashi, T.; Okada, A.; Suzuka, T.; Kawatsura, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1713-1715.
- (37) A New Synthetic Route to Enantiomerically Pure Axially Chiral 2,2'-Bipyridine *N,N'*-Dioxides. Highly Efficient Catalysts for Asymmetric Allylation of Aldehydes with Allyl(trichloro)silanes. Shimada, T.; Kina, A.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6329-6337.
- (38) Bipyridyl-Based Diphosphine as an Efficient Ligand in the Rhodium-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Arylboronic Acids to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones. Shi, Q.; Xu, L.; Li, X.; Jia, X.; Wang, R.; Au-Yeung, T. T.-L.; Chan, A. S. C.; Hayashi, T.; Cao, R.; Hong, M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6505-6508.
- (39) A Chiral Chelating Diene as a New Type of Chiral Ligand for Transition Metal Catalysts: Its Preparation and Use for the Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition. Hayashi, T.; Ueyama, K.; Tokunaga, N.; Yoshida, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11508-11509.
- (40) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,6-Addition of Aryltitanates to Enynones Giving Axially Chiral Allenes. Hayashi, T.; Tokunaga, N.; Inoue, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 305-307.
- (41) Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation with an Indenide. Hayashi, T.; Suzuka, T.; Okada, A.; Kawatsura, M. *Tetrahedron Asymmetry* **2004**, *15*, 545-548.
- (42) Mechanistic Studies on the Catalytic Cycle of Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Aryltitanate Reagents to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones. Tokunaga, N.; Yoshida, K.; Tamio H. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2004**, *101*, 5445-5449.
- (43) Deuterium Labeling Studies Establishing Stereochemistry at the Oxypalladation Step in Wacker-Type Oxidative Cyclization of an *o*-Allylphenol. Hayashi, T.; Yamasaki, K.; Mimura, M.; Uozumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3036-3037.
- (44) Iron-Catalyzed Grignard Cross-Coupling with Alkyl Halides Possessing  $\beta$ -Hydrogens. Nagano, T.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1297-1299.
- (45) Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Biaryls by Nickel-Catalyzed Grignard Cross-Coupling of Dibenzothiophenes. Cho, Y.-H.; Kina, A.; Shimada, T.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3811-3823.
- (46) Immobilization of Chiral Phosphine Ligands on Silica Gel by Means of the Allylsilane Method and Their Use for Catalytic Asymmetric Reactions. Aoki, K.; Shimada, T.; Hayashi, T. *Tetrahedron Asymmetry* **2004**, *15*, in press.
- (47) A New Entry of Nucleophiles in Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition Reactions: Addition of Organozinc Reagents for the Synthesis of 2-Aryl-4-Piperidones. Shintani, R.; Tokunaga, N.; Doi, H.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6240-6241.

## 2. 総合論文, 総説, 著書等

- (1) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboronic Acids and Their Derivatives to Electron Deficient Olefins. Hayashi, T. *Synlett* **2001**, 879-887.
- (2) Asymmetric Hydrosilylation. Tang, J.; Hayashi, T. In *Catalytic Heterofunctionalization*, Togni, A., Grützmacher, H., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001; pp 73-90.
- (3) Catalytic Asymmetric Cross-Coupling. Hayashi, T. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 41-45.
- (4) Solid-phase Palladium Catalysts for High-throughput Organic Synthesis. Uozumi, Y. and Hayashi, T. In

*Handbook of Combinatorial Chemistry*, Nicolaou, K. C., Hanko, R., and Hartwig, W., Eds.; Wiley-VCH: New York, 2002; pp 531-581.

- (5) Chiral Pd(0) and Pd(II) Complexes. Ogasawara, M. and Hayashi, T. In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Negishi, E., Ed.; Wiley-VCH: New York, 2002; pp 103-126.
- (6) Palladium-Catalyzed Asymmetric Cross Coupling. Hayashi, T. In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Negishi, E., Ed.; Wiley-VCH: New York, 2002; pp 791-806.
- (7) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition and Its Related Asymmetric Reactions. Hayashi, T.; Yamasaki, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2829-2844.
- (8) Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition of Aryl- and Alkenylboron Reagents to Electron Deficient Olefins. Hayashi, T. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 465-475.
- (9) Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition of Organo-boron and -titanium Reagents to Electron Deficient Olefins. Hayashi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 13-21.
- (10) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organometallic Reagents. Hayashi, T. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, *52*, 2595-2605.

### 3. 口頭発表

- (1) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
2000-2001 Novartis Lecturer in Organic Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Boston (MIT), USA,  
2001. 4. 26
- (2) 林 民生  
ロジウム錯体触媒を用いた有機ボロン酸の不斉 1,4-付加反応  
日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会第 3 分科会, 東京, 2001. 6. 4-5
- (3) 林 民生  
ロジウム錯体触媒を用いた不斉炭素-炭素結合形成反応  
第 34 回有機金属若手の会夏の学校, 北海道沙流郡日高町, 2001. 7. 9-11
- (4) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition  
Symposium on Molecular Technology for Drug Discovery and Synthesis. Pre-Meeting of OMCOS-11, Hong Kong, China, 2001. 7. 19-20
- (5) T. Hayashi  
Catalytic Asymmetric Cross-Coupling  
Post OMCOS-XI Symposium, Kyoto, Japan, 2001. 7. 27-29
- (6) T. Shimada, K. Mukaide, A. Shinohara, and T. Hayashi  
Catalytic Asymmetric Synthesis of 1-Aryl-1,2-ethanediols from Arylacetylenes by Palladium-Catalyzed Hydrosilylation with an Axially Chiral Monophosphine Ligand  
XVth International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC-15), Sendai, Japan, 2001. 7. 29-8. 3
- (7) M. Ogasawara, K. Yoshida, and T. Hayashi  
A Novel Chiral Phosphole and Its Derivatives: Application of a Chiral Phosphino-Phosphaferrocene to Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation  
18th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Yokohama, Japan, 2001. 7. 29-8. 3

- (8) M. Ogasawara, H. Ikeda, T. Nagano, and T. Hayashi  
Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Allenes: A Synergistic Effect of Dibenzalacetone on High Enantioselectivity  
ACS 222nd National Meeting, Chicago, USA, 2001. 8. 26-30
- (9) 韓 鎮旭, 徳永 礼仁, 林 民生  
パラジウム触媒を用いた 1-ブテン-3-イン類の不斉ヒドロシリル化による軸不斉アレニルシランの触媒的不斉合成  
第 48 回有機金属化学討論会; PB106, 横浜国立大学, 横浜, 2001. 9. 18-19
- (10) 小笠原 正道, 永野 高志, 林 民生  
メタセシス反応を用いた架橋メタロセン (メタロセノファン) の新規合成法  
第 48 回有機金属化学討論会; PA138, 横浜国立大学, 横浜, 2001. 9. 18-19
- (11) 吉田 和弘, 小笠原 正道, 林 民生  
ロジウム触媒を用いた B-Aryl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane のエノンへの不斉 1,4-付加. 光学活性ホウ素エノラートの合成とその反応  
第 48 回有機金属化学討論会; PB128, 横浜国立大学, 横浜, 2001. 9. 18-19
- (12) 林 民生  
触媒的不斉炭素-炭素結合生成反応  
日本化学会第 80 秋季年会, 千葉大学, 千葉, 2001. 9. 20-23
- (13) 林 民生  
ロジウム触媒を用いた不斉 1, 4-付加反応  
未来開拓「高度プロセス」第 4 回公開シンポジウム, 東京, 2001. 10. 2
- (14) 林 民生  
ロジウム錯体触媒を用いた不斉炭素-炭素結合形成反応  
有機合成化学北陸セミナー, 金沢, 2001. 10. 19-20
- (15) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
Ninth NOST Symposium on Organic Chemistry, Trivandrum, India, 2001. 12. 13-16
- (16) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition  
Singapore International Chemical Conference - 2, Singapore, 2001. 12. 18-20
- (17) M. Ogasawara, H. Ikeda, T. Nagano, and T. Hayashi  
Palladium-Catalyzed Synthesis of Functionalized Allenes  
The Nagoya COE-RCMS Conference on Control of Chemical Reactions for Molecular Architecture, Nagoya, Japan, 2002. 1. 9-10
- (18) J. W. Han, N. Tokunaga, and T. Hayashi  
Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 4-Substituted 1-Buten-3-yne. Catalytic Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Allenylsilanes  
The Nagoya COE-RCMS Conference on Control of Chemical Reactions for Molecular Architecture, Nagoya, Japan, 2002. 1. 9-10
- (19) 林 民生  
高い触媒活性を示す新規ロジウム錯体触媒を用いた有機ボロン酸の不斉 1,4-付加反応  
日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会第 3 分科会, 東京, 2002. 1. 21-22



- (20) 韓 鎮旭, 徳永 礼仁, 林 民生  
パラジウムあるいはニッケル触媒を用いた有機チタン試薬のクロスカップリング反応  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (21) 小笠原 正道, 永野 高志, 林 民生  
閉環メタセシス反応を用いた架橋メタロセン合成におけるジアステレオ選択性  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (22) 鈴鹿 俊雅, 林 民生  
シクロペンタジエニルアニオンを求核剤とするパラジウム触媒不斉アリル位置換反応と光学活性メタロセン類の合成  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (23) 井上 和也, 小笠原 正道, 林 民生  
ロジウム触媒を用いた有機ボロン酸の Ynenyl Ketones への 1,6-付加反応によるアレン合成  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (24) 高橋 真, 小笠原 正道, 林 民生  
ロジウム触媒を用いた有機ボロン酸の不斉 1,4 付加反応の中間体とその触媒作用  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (25) 吉田 和弘, 小笠原 正道, 林 民生  
ロジウム触媒を用いた 9-aryl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane のエノンへの不斉 1,4-付加. 光学活性ホウ素エノラートの合成とその反応  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (26) 吉田 和弘, 小笠原 正道, 林 民生  
ロジウム触媒による 9-aryl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane, エノン, アルデヒドの触媒的不斉 3 成分カップリング: オキサパイアリルロジウム中間体を経由した不斉アルドール反応  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (27) 嶋田 豊司, 趙 庸桓, 林 民生  
ニッケル触媒グリニャールクロスカップリングによるジナフトチオフェンの不斉開環反応: 軸不斉ビナフチル類の触媒的不斉合成  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (28) 徳永 礼仁, 韓 鎮旭, 林 民生  
2つの面不斉フェロセン部位を持つ新規光学活性単座ホスフィン配位子の合成とそれを用いたパラジウム触媒による 1, 3-ジエンの不斉ヒドロシリル化反応  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (29) 小笠原 正道, 伊東 安曇, 吉田 和弘, 林 民生  
環上にキラルなビアリール基を有する新規キラルホスフォール及びホスファフェロセンの合成  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (30) 山田 純司, 吉田 和弘, 小笠原 正道, 林 民生  
ロジウム触媒を用いた有機ボロン酸の 2,5-ジヒドロフランへの付加開環反応  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (31) 嶋田 豊司, 青木 和子, 山根 成樹, 趙 庸桓, 稲垣 伸二, 林 民生  
メソポーラスシリカに担持させた BINAP の合成とそれを用いたパラジウム触媒による不斉アリル位置換反応  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29

- (32) 嶋田 豊司, 中村 友昭, 林 民生  
2つの 1,1'-ビナフチル骨格を含む新規軸不斉クアテルナフチルビスホスフィン配位子の合成  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (33) 嶋田 豊司, 喜名 朝人, 林 民生  
6,6'位置換軸不斉 2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド: 極めて高い触媒活性をもつ不斉アリル化反応ルイス塩基触媒  
日本化学会第 81 春季年会, 早稲田大学, 東京, 2002. 3. 26-29
- (34) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition  
223rd National Meeting of the American Chemical Society, Orlando, Florida, USA, 2002. 4. 7-11
- (35) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
Gordon Research Conference, Bristol, USA, 2002. 7. 22-25
- (36) 吉田 和弘, 小笠原 正道, 林 民生  
オキサパイアリルロジウム中間体を經由した新規触媒的 1,4-付加-アルドール反応  
第 49 回有機金属化学討論会; B108, 神戸大学, 神戸, 2002. 9. 12-13
- (37) 嶋田 豊司, 趙 庸恒, 林 民生  
ジナフトチオフェンのニッケル錯体触媒不斉グリニャールクロスカップリングによる軸不斉ビナフチル類の不斉合成  
第 49 回有機金属化学討論会; PB218, 神戸大学, 神戸, 2002. 9. 12-13
- (38) 鈴鹿 俊雅, 林 民生  
シクロペンタジエニルアニオンを求核剤とするパラジウム触媒不斉アリル位置換反応. 光学活性メタロセン類の不斉合成  
第 49 回有機金属化学討論会; PB227, 神戸大学, 神戸, 2002. 9. 12-13
- (39) 林 民生  
メタラ環状化合物を経る軸不斉ビアリール類の触媒的不斉合成  
日本化学会第 82 秋季年会, 文部科学省研究費補助金特定領域研究 (A) 第二回公開シンポジウム「多元素環状化合物の創製」, 大阪大学, 豊中, 2002. 9. 25-26
- (40) 林 民生  
ロジウム触媒による有機チタン化合物の $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンへの不斉 1,4-付加反応  
日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会第 3 分科会, 東京, 2002. 10. 7
- (41) T. Hayashi  
New Catalytic Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The Second Japanese-German Symposium on Metal-Catalyzed and Metal-Mediated Transformations for Efficient Organic Synthesis, Kyoto, Japan, 2002. 10. 13-15
- (42) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition  
The First Trilateral Workshop on Organic Chemistry, Taipei, Taiwan, China, 2003. 1. 17-19
- (43) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The Second Annual Merck/Caltech Symposium on Organic Synthesis, Pasadena, California, USA, 2003. 2. 8
- (44) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions

The ACS ProSpectives Catalysis Conference: Catalysis in Modern Organic Synthesis, Cambridge, Massachusetts, USA, 2003. 3. 2-5

- (45) 林 民生  
遷移金属錯体触媒の精密設計と新規触媒的不斉合成反応の開発  
日本化学会第 83 春季年会, 学会賞受賞講演, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (46) 小笠原 正道, 伊東 安曇, 林 民生  
ホスファルテノセンと塩化アセチルからの P-Ru 架橋ビニリデン錯体の生成  
日本化学会第 83 春季年会; 3F2-39, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (47) 小笠原 正道, 永野 高志, 林 民生  
モリブデン触媒による閉環メタセシス反応を用いた 1,1'-ジホスファ[4]フェロセノフェンの合成  
日本化学会第 83 春季年会; 2F5-30, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (48) 徳永 礼仁, 吉田 和弘, 韓 鎮旭, 林 民生  
ロジウム触媒によるアリールチタン試薬のエノンへの不斉 1,4-付加  
日本化学会第 83 春季年会; 1G4-12, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (49) 徳永 礼仁, 吉田 和弘, 林 民生  
クロロトリメチルシラン存在下ロジウム触媒によるアリールチタネート試薬の不斉 1,4-付加  
日本化学会第 83 春季年会; 1G4-13, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (50) 吉田 和弘, 林 民生  
アルケニルスルホンとアリールチタンの新規ロジウム触媒シネ置換反応: 反応機構及び触媒的不斉アリルアレーン合成  
日本化学会第 83 春季年会; 1G4-14, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (51) 嶋田 豊司, 中村 友昭, 林 民生  
軸不斉クアテルナフチルビスホスフィン配位子のロジウム触媒を用いた不斉 1,4 付加反応への応用  
日本化学会第 83 春季年会; 1G4-18, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (52) 嶋田 豊司, 青木 和子, 山本 昇平, 稲垣 伸二, 林 民生  
シリカゲル担持 BINAP を用いたロジウム触媒による不斉 1、4 付加反応  
日本化学会第 83 春季年会; 1G4-25, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (53) 乙丸 裕介, 嶋田 豊司, 林 民生  
ロジウム触媒を用いたアルキン類のヒドロシリル化を経るアルケニルシランの  $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンへの不斉 1,4-付加反応  
日本化学会第 83 春季年会; 1G4-26, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (54) 久米 哲史, 吉田 和弘, 山田 純司, 林 民生  
ロジウム触媒によるトリアリールシクロボロキサン N-アリールスルフォニル-3-ピロリンへの不斉付加反応  
日本化学会第 83 春季年会; 1G4-27, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (55) 岡田 敦, 鈴鹿 俊雅, 川面 基, 林 民生  
ロジウム触媒不斉アリル位アルキル化反応  
日本化学会第 83 春季年会; 1G4-43, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (56) 鈴鹿 俊雅, 川面 基, 林 民生  
インデニルアニオンを求核剤とするパラジウム触媒不斉アリル位置置換反応と光学活性メタロセン類の合成  
日本化学会第 83 春季年会; 1G4-44, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21

- (57) 嶋田 豊司, 喜名 朝人, 林 民生  
軸不斉ビナフチルジカルボン酸によるビピリジン誘導体の軸不斉制御およびビピリジン軸のエピ化現象  
日本化学会第 83 春季年会; 2G4-12, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (58) 小笠原 正道, 上山 和人, 永野 高志, 水畑 吉行, 林 民生  
Pd 触媒による軸不斉アレニルメチルシランの不斉合成と  $S_E'$  反応における不斉炭素への不斉転写  
日本化学会第 83 春季年会; 2G4-37, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (59) 井上 和也, 徳永 礼仁, 林 民生  
ロジウム触媒によるアリールチタネート試薬の 1,3-Enynyl Ketones への 1,6-付加反応. Allenylmethyl Ketones の合成  
日本化学会第 83 春季年会; 1G5-50, 早稲田大学, 東京, 2003. 3. 18-21
- (60) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The Memorial International Symposium "Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis" dedicated to the 80th anniversary of Academician M. E. Volpin, Moscow, Russia, 2003. 5. 18-23
- (61) 林 民生  
不斉炭素-炭素結合生成  
日本化学会実力養成化学講座「キラル化学-不斉合成」, 日本化学会, 東京, 2003. 6. 6-7
- (62) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
"Portuguese-Japanese Day" at Biannual Meeting of Organic Chemistry Division, Portuguese Chemical Society, Aveiro, Portugal, 2003. 7. 4
- (63) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The 12th International Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS-12), Toronto, Canada, 2003. 7. 6-10 (基調講演)
- (64) 林 民生  
ロジウム触媒による有機金属試薬の不斉付加反応  
第 20 回有機合成化学夏季大学, ホテルアルカディア, 長野, 2003. 7. 23-25
- (65) 嶋田 豊司, 青木 和子, 篠田 陽, 中村 友昭, 徳永 礼仁, 稲垣 伸二, 林 民生  
アリルシランを用いるシリカゲルの新規有機官能基化  
第 50 回有機金属化学討論会; B101, 大阪大学, 豊中, 2003. 9. 28-30
- (66) 徳永 礼仁, 井上 和也, 林 民生  
ロジウム触媒によるアリールチタネート試薬の 1,3-Enynyl Ketones への不斉 1,6-付加反応-軸不斉 Allenes の触媒的不斉合成  
第 50 回有機金属化学討論会; PB246, 大阪大学, 豊中, 2003. 9. 28-30
- (67) 上山 和人, 徳永 礼仁, 吉田 和弘, 林 民生  
不斉ジエン配位子-合成とロジウム触媒による不斉 1,4-付加反応への応用  
第 50 回有機金属化学討論会; PB247, 大阪大学, 豊中, 2003. 9. 28-30
- (68) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
Oppolzer Lectures 2003, Geneva, Switzerland, 2003. 10. 3
- (69) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions



The Annual Meeting of the GDCh: Asian-German Symposium in Organic Chemistry on New Synthetic Methods ,  
Munich, Germany, 2003. 10. 7-10

- (70) 林 民生  
ロジウム触媒不斉炭素-炭素結合形成反応  
モレキュラー・キラリティー2003, 静岡県コンベンションアーツセンター, 静岡, 2003. 10. 19-20
- (71) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The Ninth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-9), Kyoto, Japan, 2003. 11. 10-14
- (72) T. Hayashi  
Chiral Diene Ligands for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Reactions  
The Fourth International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-4), Tokyo, Japan, 2003. 11. 16-17
- (73) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
9th International Symposium on Natural Product Chemistry (ISNPC-9), Karachi, Pakistan, 2004. 1. 10-13 (基調講演)
- (74) 林 民生  
キラルジエン. 遷移金属錯体触媒不斉合成のための新規不斉配位子  
日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会第 3 分科会, 東京, 2004. 1. 19-20
- (75) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
Forum on Asymmetric Synthesis and Technologies (FAST 2004), Cambridge, UK, 2004. 3. 17-19 (基調講演)
- (76) 青木 和子, 嶋田 豊司, 林 民生  
アリルシラン化合物のプロペン脱離を経るシリカゲル表面との化学結合形成を利用したシリカゲル担持ホスフィン配位子の合成  
日本化学会第 84 春季年会; 2B4-08, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29
- (77) 新谷 亮, 土居 秀徳, 林 民生  
 $\beta$ -N 置換 $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン類へのロジウム触媒による不斉共役付加反応  
日本化学会第 84 春季年会; 2B8-32, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29
- (78) 河井 昌裕, 徳永 礼仁, 吉田 和弘, 林 民生  
ロジウム触媒によるイミンへのアリールチタン試薬の不斉付加反応  
日本化学会第 84 春季年会; 2B8-33, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29
- (79) 徳永 礼仁, 山本 昇平, 林 民生  
ロジウム触媒によるアリール亜鉛試薬の不斉付加反応(1)  
日本化学会第 84 春季年会; 2B8-35, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29
- (80) 山本 昇平, 徳永 礼仁, 林 民生  
ロジウム触媒によるアリール亜鉛試薬の不斉付加反応(2)  
日本化学会第 84 春季年会; 2B8-37, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29
- (81) 乙丸 裕介, 林 民生  
両親媒性ポリマー担持BINAP型配位子を用いた水中でのロジウム触媒による不斉1,4-付加反応  
日本化学会第 84 春季年会; 2B8-38, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29

- (82) 上山 和人, 徳永 礼仁, 吉田 和弘, 林 民生  
遷移金属にキレート配位する, 新しいタイプの配位子としての不斉ジエン配位子の合成とロジウム触媒による不斉1,4-付加反応への応用  
日本化学会第 84 春季年会; 2B8-44, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29
- (83) 新谷 亮, 山田 一郎, 上山 和人, 林 民生  
ロジウム/光学活性ジエン触媒による有機ボロン酸のマレイミド類への不斉共役付加反応  
日本化学会第 84 春季年会; 2B8-45, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29
- (84) 岡田 敦, 鈴鹿 俊雅, 川面 基, 林 民生  
インデニドを求核剤とするパラジウム触媒アリル位置換反応の立体化学  
日本化学会第 84 春季年会; 3B8-09, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29
- (85) 永野 高志, 林 民生  
鉄触媒を用いた Grignard 試薬とアルキルハライドとのクロスカップリング反応  
日本化学会第 84 春季年会; 4B8-42, 関西学院大学, 西宮, 2004. 3. 26-29
- (86) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The 11th International Symposium on Asymmetric Chemistry, 2004, 3. 17-18, Cambridge, UK  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The 11th International Symposium on Asymmetric Chemistry, 2004, 3. 17-18, Cambridge, UK
- (87) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The 11th International Symposium on Asymmetric Chemistry, 2004, 3. 17-18, Cambridge, UK  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The 11th International Symposium on Asymmetric Chemistry, 2004, 3. 17-18, Cambridge, UK
- (88) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The 11th International Symposium on Asymmetric Chemistry, 2004, 3. 17-18, Cambridge, UK  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The 11th International Symposium on Asymmetric Chemistry, 2004, 3. 17-18, Cambridge, UK
- (89) T. Hayashi  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The 11th International Symposium on Asymmetric Chemistry, 2004, 3. 17-18, Cambridge, UK  
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions  
The 11th International Symposium on Asymmetric Chemistry, 2004, 3. 17-18, Cambridge, UK

## 研 究 成 果

本基盤研究の中心課題であるシリカゲルへの不斉触媒の担持では、アリルシランを用いた画期的な新規担持法の開発に成功したが、その他にもロジウム触媒を用いた不斉炭素-炭素結合形成反応やパラジウム触媒による不斉ヒドロシリル化反応で新しいタイプの不斉触媒反応の開発をはじめとする多くの優れた成果を得た。また先例の全くないキラルジェン配位子を代表とする高立体選択的な新規不斉配位子の合成にも成功した。これらの成果は触媒的不斉合成分野の根本的な発展を押し進め、また同分野の今後の進路を示すものである。本基盤研究遂行中に得られた成果を以下に紹介する。

### 1. シリカゲル担持不斉遷移金属錯体触媒の開発と応用

アリルシランを用いるシリカゲル表面への新規担持法を見出し、BINAP 誘導体などの有機化合物をはじめシリカゲルに担持することに成功した。一般に用いるシリカゲル修飾化合物は末端にアルコキシ基などの加水分解されやすい脱離基を持っているため蒸留以外の精製法は困難であるのに対し、アリルシランを末端にもつシリカゲル修飾化合物では、カラムクロマトグラフィーなどを用いる有機化合物の一般的精製法の使用が可能になった。このアリルシラン担持法を用いたシリカゲル表面修飾を種々の不斉ホスフィン配位子の担持へと応用し、不斉水素化やアリル位不斉アルキル化 反応などに実際に使用し、触媒の回収・再使用が容易に実現できることを示した。

- (1) Functionalization on Silica Gel with Allylsilanes. A New Method of Covalent Attachment of Organic Functional Groups on Silica Gel. Shimada, T.; Aoki, K.; Shinoda, Y.; Nakamura, T.; Tokunaga, N.; Inagaki, S.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4688-4689. ....21
- (2) Immobilization of Chiral Phosphine Ligands on Silica Gel by Means of the Allylsilane Method and Their Use for Catalytic Asymmetric Reactions. Aoki, K.; Shimada, T.; Hayashi, T. *Tetrahedron Asymmetry* **2004**, 15, in press. ....23

### 2. ロジウム触媒不斉共役付加反応

ロジウム触媒を用いた有機金属試薬の  $\alpha$ ,  $\beta$  -不飽和ケトンへの不斉 1, 4 -付加反応を,

その触媒サイクルを明らかにし反応機構全体を解明することにより、飛躍的に発展させた。従来のボロン酸に代わり、有機チタン、亜鉛などを用いると、より高いエナンチオ選択性で反応が進行した1,4-付加生成物が金属エノラートとして得られることを見出した。この不斉1,4-付加反応は含窒素生理活性化合物の鍵中間体合成に応用もできる。後周期遷移金属錯体を触媒とする不斉反応の不斉配位子としてはリンや窒素を配位原子とする手法が一般に用いられてきたが、全く先例のない新規不斉配位子としてキラルジエンを合成した。これらはロジウム触媒不斉1,4-付加反応で高い触媒活性と高いエナンチオ選択性を両立させた。

- (1) Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Imines with Arylstannanes. Catalytic Asymmetric Synthesis of Allylic Amines. Hayashi, T.; Ishigedani, M. *Tetrahedron* **2001**, 57, 2589-2595. ....30
- (2) Rhodium-Catalyzed Hydroarylation of Alkynes with Arylboronic Acids: 1,4-Shift of Rhodium from 2-Aryl-1-alkenylrhodium to 2-Alkenylaryl rhodium Intermediate. Hayashi, T.; Inoue, K.; Taniguchi, N.; Ogasawara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9918-9919. ....37
- (3) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboron Reagents to 5,6-Dihydro-2(1*H*)-pyridinones. Asymmetric Synthesis of 4-Aryl-2-piperidinones. Senda, T.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6852-6856. ....39
- (4) Catalytic Cycle of Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboronic Acids. Arylrhodium, Oxa- $\pi$ -allylrhodium, and Hydroxorhodium Intermediates. Hayashi, T.; Takahashi, M.; Takaya, Y.; Ogasawara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5052-5058. ....44
- (5) A New Type of Catalytic Tandem 1,4-Addition-Aldol Reaction Which Proceeds through an (Oxa- $\pi$ -allyl)rhodium Intermediate. Yoshida, K.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10984-10985. ....51
- (6) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Aryltitanium Reagents Generating Chiral Titanium Enolates: Isolation as Silyl Enol Ethers. Hayashi, T.; Tokunaga, N.; Yoshida, K. Han, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12102-12103. ....53
- (7) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of 3-Thiopheneboronic acid to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds. Yoshida, K.; Hayashi, T. *Heterocycles* **2003**, 59, 605-611. ....55
- (8) Generation of Chiral Boron Enolates by Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of 9-Aryl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes (*B*-Ar-9BBN) to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones. Yoshida, K.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1901-1905. ....62



(9)	A New <i>cine</i> -Substitution of Alkenyl Sulfones with Aryltitanium Reagents Catalyzed by Rhodium: Mechanistic Studies and Catalytic Asymmetric Synthesis of Allylarenes Yoshida, K.; Hayashi, T. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2003</b> , <i>125</i> , 2872-2873.	67
(10)	Bipyridyl-Based Diphosphine as an Efficient Ligand in the Rhodium-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Arylboronic Acids to $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones. Shi, Q.; Xu, L.; Li, X.; Jia, X.; Wang, R.; Au-Yeung, T. T.-L.; Chan, A. S. C.; Hayashi, T.; Cao, R.; Hong, M. <i>Tetrahedron Lett.</i> <b>2003</b> , <i>44</i> , 6505-6508.	69
(11)	A Chiral Chelating Diene as a New Type of Chiral Ligand for Transition Metal Catalysts: Its Preparation and Use for the Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition. Hayashi, T.; Ueyama, K.; Tokunaga, N.; Yoshida, K. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2003</b> , <i>125</i> , 11508-11509.	73
(12)	Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,6-Addition of Aryltitanates to Enynones Giving Axially Chiral Allenes. Hayashi, T.; Tokunaga, N.; Inoue, K. <i>Org. Lett.</i> <b>2004</b> , <i>6</i> , 305-307.	75
(13)	Mechanistic Studies on the Catalytic Cycle of Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Aryltitanate Reagents to $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones. Tokunaga, N.; Yoshida, K.; Tamio H. <i>Proc. Natl. Acad. Sci.</i> <b>2004</b> , <i>101</i> , 5445-5449.	78
(14)	A New Entry of Nucleophiles in Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition Reactions: Addition of Organozinc Reagents for the Synthesis of 2-Aryl-4-Piperidones. Shintani, R.; Tokunaga, N.; Doi, H.; Hayashi, T. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2004</b> , <i>126</i> , 6240-6241.	83
(15)	Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboronic Acids and Their Derivatives to Electron Deficient Olefins. Hayashi, T. <i>Synlett</i> <b>2001</b> , 879-887.	85
(16)	Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition and Its Related Asymmetric Reactions. Hayashi, T.; Yamasaki, K. <i>Chem. Rev.</i> <b>2003</b> , <i>103</i> , 2829-2844.	94
(17)	Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition of Aryl- and Alkenylboron Reagents to Electron Deficient Olefins. Hayashi, T. <i>Pure Appl. Chem.</i> <b>2004</b> , <i>76</i> , 465-475.	110
(18)	Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition of Organo-boron and -titanium Reagents to Electron Deficient Olefins. Hayashi, T. <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> <b>2004</b> , <i>77</i> , 13-21.	121

### 3. パラジウム触媒不斉ヒドロシリル化反応

共役ジエンから光学活性なアリルシランを触媒的に不斉合成することを目的として面不斉フェロセンや軸不斉ビナフチル骨格をもつ新規単座ホスフィン配位子を設計・合成し、

高い立体選択性を実現した。また 1, 3-エンインの不斉ヒドロシリル化反応による軸不斉アレニルシランの新規不斉合成法の開発へと展開した。

- (1) Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes Catalyzed by Palladium-MOP Complexes: Ligand Modification and Mechanistic Studies. Hayashi, T.; Hirate, S.; Kitayama, K.; Tsuji, H.; Torii, A.; Uozumi, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1441-1449. ....130
- (2) Modification of Chiral Monodentate Phosphine Ligands (MOP) for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Cyclic 1,3-Dienes. Hayashi, T.; Han, J. W.; Takeda, A.; Tang, J.; Nohmi, K.; Mukaide, K.; Tsuji, H.; Uozumi, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 279-283. ....139
- (3) Preparation of a New MOP Ligand Containing a Long-Chain Alkyl Group and Its Use for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Cyclic 1,3-Dienes. Han, J. W.; Hayashi, T. *Chem. Lett.* **2001**, 976-977. ....144
- (4) Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 4-Substituted 1-Buten-3-yne. Catalytic Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Allenylsilanes. Han, J. W.; Tokunaga, N.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12915-12916. ....146
- (5) Asymmetric Synthesis of 1-Aryl-1,2-ethanediols from Arylacetylenes by Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation as a Key Step. Shimada, T.; Mukaide, K.; Shinohara, A.; Han, J. W.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1584-1585. ....148
- (6) Enhanced Catalytic Activity in Asymmetric Hydrosilylation of 1,3-Dienes with a Soluble Palladium Catalyst. Han, J. W.; Hayashi, T. *Tetrahedron Asymmetry* **2002**, 13, 325-331. ....150
- (7) Preparation of New Ferrocenylmonophosphine Ligands Containing Two Planar Chiral Ferrocenyl Moieties and Their Use for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 1,3-Dienes. Han, J. W.; Tokunaga, N.; Hayashi, T. *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3848-3854. ....157

#### 4. パラジウムまたはロジウム触媒アリル位不斉置換反応

従来専らパラジウム触媒が用いられていたアリル位置換反応にロジウム触媒が特異的な選択性を示すことを見出し、これを用いて位置選択的かつ立体選択的な不斉アリル位置換反応を実現した。また  $\pi$ -アリルパラジウム中間体を経て進行する軸不斉アレンの新しい合成法を発見した。

- (1) Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Allenes: A Synergistic Effect of Dibenzalacetone on High Enantioselectivity. Ogasawara, M.; Ikeda, H.; Nagano, T.; Hayashi, T.

<i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2001</b> , <i>123</i> , 2089-2090.	.....164
(2) Chloroprene as a Source of Fine Chemicals: Palladium-Catalyzed Synthesis of Terminal Allenes. Ogasawara, M.; Ikeda, H.; Nagano, T.; Hayashi, T. <i>Org. Lett.</i> <b>2001</b> , <i>3</i> , 2615-2617.	.....166
(3) A Novel Chiral Phosphino-Phosphaferrocene: Its Coordination Behavior and Application to Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation. Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. <i>Organometallics</i> <b>2001</b> , <i>20</i> , 3913-3917.	.....169
(4) Effects of Bidentate Phosphine Ligands on <i>syn-anti</i> Isomerization in $\pi$ -Allylpalladium Complexes. Ogasawara, M.; Takizawa, K.; Hayashi, T. <i>Organometallics</i> <b>2002</b> , <i>21</i> , 4853-4861.	.....174
(5) Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Axially Chiral (Allenylmethyl)silanes and Chirality Transfer to Stereogenic Carbon Centers in $S_E'$ Reactions. Ogasawara, M.; Ueyama, K.; Nagano, T.; Mizuhata, Y.; Hayashi, T. <i>Org. Lett.</i> <b>2003</b> , <i>5</i> , 217-219.	.....183
(6) Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitution with a Cyclopentadienide: Asymmetric Synthesis of Metallocenes. Suzuka, T.; Kawatsura, M.; Okada, A.; Hayashi, T. <i>Tetrahedron Asymmetry</i> <b>2003</b> , <i>14</i> , 511-515.	.....186
(7) High Enantioselectivity in Rhodium-Catalyzed Allylic Alkylation of 1-Substituted 2-Propenyl Acetates. Hayashi, T.; Okada, A.; Suzuka, T.; Kawatsura, M. <i>Org. Lett.</i> <b>2003</b> , <i>5</i> , 1713-1715.	.....191
(8) Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation with an Indenide. Hayashi, T.; Suzuka, T.; Okada, A.; Kawatsura, M. <i>Tetrahedron Asymmetry</i> <b>2004</b> , <i>15</i> , 545-548.	.....194

## 5. ニッケルまたはパラジウム触媒不斉クロスカップリング反応

軸不斉ビアリール誘導体の新規合成法としてジナフトチオフェン環の不斉開環反応をニッケル触媒グリニャールクロスカップリングにより実現した。また有機チタン化合物のクロスカップリングを始めて見つけた。

(1) Palladium- or Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Organotitanium Reagents with Aryl Triflates and Halides. Han, J. W.; Tokunaga, N.; Hayashi, T. <i>Synlett</i> <b>2002</b> , 871-874.	.....198
(2) Nickel-Catalyzed Asymmetric Grignard Cross-Coupling of Dinaphthothiophene Giving Axially Chiral 1,1'-Binaphthyls. Shimada, T.; Cho, Y.-H.; Hayashi, T. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2002</b> , <i>124</i> , 13396-13397.	.....202

- (3) Iron-Catalyzed Grignard Cross-Coupling with Alkyl Halides Possessing  $\beta$ -Hydrogens. Nagano, T.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1297-1299. ....204
- (4) Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Biaryls by Nickel-Catalyzed Grignard Cross-Coupling of Dibenzothiophenes. Cho, Y.-H.; Kina, A.; Shimada, T.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3811-3823. ....207
- (5) Catalytic Asymmetric Cross-Coupling. Hayashi, T. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 41-45. ....220

## 6. 新規ホスフォール、メタロセンなどの合成

キラルな置換基を含むホスフォール、ホスファメタロセンの合成法を確立し、これらが触媒的不斉合成の不斉配位子となる可能性を示した。またキラルな側鎖をもつシクロペンタジエンの触媒的不斉合成法を考案し、光学活性メタロセンを得た。

- (1) Synthesis and Characterization of a Novel Chiral Phosphole and Its Derivatives. Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2001**, 20, 1014-1019. ....225
- (2) Asymmetric Synthesis of Metallocenes through Enantioselective Addition of Organolithium Reagents to 6-(Dimethylamino)fulvene. Suzuka, T.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3355-3359. ....231
- (3) Synthesis and Characterization of 1,1'-Diphospharuthenocenes. Ogasawara, M.; Nagano, T.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2002**, 21, 3062-3065. ....236
- (4) Metathesis Route to Bridged Metallocenes. Ogasawara, M.; Nagano, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9068-9069. ....240
- (5) Synthesis of 1,1'-Diphospha[4]ferrocenophanes by Molybdenum-Catalyzed Ring-Closing Metathesis. Ogasawara, M.; Nagano, T.; Hayashi, T. *Organometallics* **2003**, 22, 1174-1176. ....242
- (6) Induction of Atropisomeric Chirality on Heavily Substituted Phosphametallocenes. Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2003**, 22, 1783-1786. ....245

## 7. その他

- (1) Preparation of Enantiomerically Pure 2'-Substituted 2-Diphenylphosphino-1,1'-binaphthyls by



Reductive Cleavage of the Carbon-Phosphorus Bond in a Borane Complex of 2-Diphenylphosphino-2'-diphenylphosphinyl-1,1'-binaphthyl. Shimada, T.; Kurushima, H.; Cho, Y.-H.; Hayashi, T. <i>J. Org. Chem.</i> <b>2001</b> , 66, 8854-8858.	.....249
(2) A Novel Axially Chiral 2,2'-Bipyridine <i>N,N'</i> -Dioxide. Its Preparation and Use for Asymmetric Allylation of Aldehydes with Allyl(trichloro)silane as a Highly Efficient Catalyst. Shimada, T.; Kina, A.; Ikeda, S.; Hayashi, T. <i>Org. Lett.</i> <b>2002</b> , 4, 2799-2801.	.....254
(3) A New Synthetic Route to Enantiomerically Pure Axially Chiral 2,2'-Bipyridine <i>N,N'</i> -Dioxides. Highly Efficient Catalysts for Asymmetric Allylation of Aldehydes with Allyl(trichloro)silanes. Shimada, T.; Kina, A.; Hayashi, T. <i>J. Org. Chem.</i> <b>2003</b> , 68, 6329-6337.	.....257
(4) Deuterium Labeling Studies Establishing Stereochemistry at the Oxypalladation Step in Wacker-Type Oxidative Cyclization of an <i>o</i> -Allylphenol. Hayashi, T.; Yamasaki, K.; Mimura, M.; Uozumi, Y. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2004</b> , 126, 3036-3037.	.....266